Ueber
Vinylidenoxanilid.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Otto Ansel

aus Stuttgart.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1899.

Von der Fakultät angenommen den 16. Dezember 1899.

Druck von Otto Riecker in Tübingen.

Meinen lieben Eltern

in herzlichster Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Freiherrn von Pechmann, meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Einleitung.

Die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosoverbindungen, welche von H. v. Pechmann und seinen Schülern eingehend studiert wurde, führte zu der Bildung sogen. N-Glyoximäther.

Während Diazomethan auf Verbindungen mit sauren Wasserstoffatomen unter Abgabe des gesamten Stickstoffs methylierend wirkt und sich an ungesättigte Verbindungen unter Bildung von wohlcharakterisierten Additionsprodukten anlagert, verhält es sich gegen aromatische Nitrosoverbindungen wie folgt: zwei Moleküle Diazomethan und Nitrosobenzol vereinigen sich unter Abgabe des Gesamtstickstoffs und der Hälfte seines Wasserstoffs zu der neuen Verbindung, dem Glyoxim-N-phenyläther [1]); die Gleichung:

$$2\,C_6H_5NO + 2\,CH_2N_2 + O = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2\,N_2 + H_2O$$

veranschaulicht seine Bildungsweise.

Die Konstitution der neuen Verbindung blieb lange Zeit eine schwebende Frage. Schmitz [2]) war es vorbehalten, die anfangs von Nold [3]) unrichtig interpretierte Konstitution einwandsfrei festzustellen.

In seiner Dissertation über Diazomethan hält Nold den Körper für ein Formaldehydderivat des Phenylhydroxylamins, für Dimethylendiphenylhydroxylamin; er schloss sich damit der Auffassung E. Bambergers [4]) an, der die Verbindung

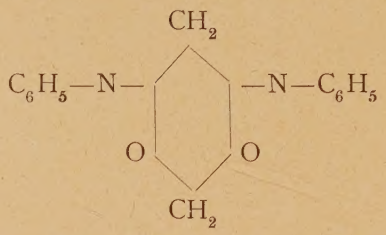
1) Ber. 30, 2871.

2) Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosoverbindungen, Inaug.-Diss., Tübingen 1898.

3) Ueber Diazomethan. Inaug.-Diss., Tüb. 1897.

4) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellschaft, Zürich 1896, 178.

aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhalten hatte. Die Formel,



welche ihre Bestätigung durch die verhältnismässig glatte Bildungsweise des Körpers aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd zu finden schien, erwies sich durch die trefflichen Untersuchungen von Schmitz als hinfällig.

Schmitz bewies, dass die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Reaktionsprodukt von Diazomethan und Nitrosobenzol entstandene Verbindung nicht das Phenylhydrazon des Formaldehyds ist, sondern das Osazon des Glyoxals.

Er vermutete daher in der aus Diazomethan und Nitrosobenzol, bezw. in der aus Formaldehyd und Phenyhydroxylamin dargestellten Verbindung bereits ein Glyoxalderivat und in der That gelang es Schmitz, die neue Verbindung auch aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin darzustellen. Auf Grund sehr genau übereinstimmender Analysenwerte fand er endlich, dass der Körper 2 Atome Wasserstoff weniger besitzt, als Nold angenommen hatte.

Die Reaktion verläuft somit nach folgender Gleichung:

$$2\ CH_2N_2 + 2\ C_6H_5NO = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2 + N_2$$

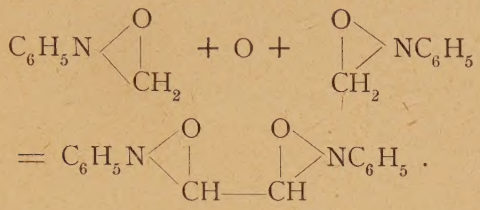
bezw. $2\ CH_2O + 2\ C_6H_5NHOH = C_{14}H_{12}N_2O_2 + H_2 + H_2O$

und diejenige zwischen Diazomethan und Nitrosobenzol kann etwa wie folgt interpretiert werden:

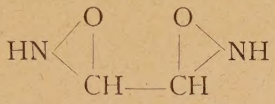
Zunächst findet Anlagerung eines Moleküls Diazomethan unter Abgabe seines Stickstoffs an die Nitrosogruppe des Nitrosobenzols statt

$$C_6H_5NO + CH_2N_2 = C_6H_5 - N\begin{cases} O \\ | \\ CH_2 \end{cases} + N_2,$$

alsdann werden zwei Moleküle der letzteren Verbindung durch ein unverändertes Molekül Nitrosobenzol oxydiert, während das Nitrosobenzol selbst zu Phenylhydroxylamin reduziert wird:

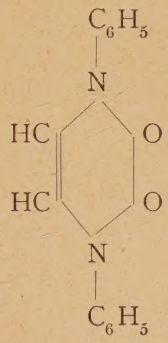


Die Auffassung nun dieser Verbindung als Phenyläther des unbekannten Dioxims des Glyoxals von der Konstitution



entspricht am besten seinen Bildungsweisen und noch mehr seinem Verhalten gegen spaltende Agentien.

Gegen eine ringförmige Konstitution, wie

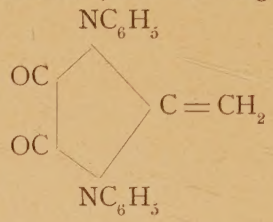


spricht besonders sein durchaus verschiedenes Verhalten von den sogenannten Glyoximsuperoxyden [1]).

Wie oben schon angedeutet, wird der Glyoxim-N-Phenyläther durch Säuren, alkoholisches Kali und Phenylhydrazin in Glyoxal und Phenylhydroxylamin, bezw. dessen Zersetzungsprodukte gespalten. Ganz besonders interessant aber ist das Verhalten des Glyoxim-N-phenyläthers gegen Essigsäure-

1) Ber. 30, 2872—2873.

anhydrid. H. v. Pechmann beschreibt in einer vorläufigen Mitteilung [1]) und in der kurz darauf erschienenen 7. Mitteilung über Diazomethan [2]) die Bildungsweise einer schön krystallisierenden Verbindung aus dem Glyoxim-N-phenyläther beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid von folgender Konstitution:



welche er

Vinylidenoxanilid

nannte.

Das Verhalten des Glyoxim-N-phenyläthers und homologer N-glyoximäther gegen Essigsäureanhydrid und andere aliphatische Säureanhydride zu studieren, die Untersuchung auf die Spaltungsprodukte des Vinylidenoxanilids und einiger Derivate desselben auszudehnen, überhaupt Beiträge zur Aufklärung seiner Konstitution zu liefern, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

---

1) Ber. 30, 2791.
2) Ber. 30, 2871.

Theoretischer Teil.

A. Nold [1]) erwähnt schon in seiner Abhandlung über Diazomethan die Bildung »einer gut krystallisierenden Verbindung aus Dimethylendiphenylhydroxylamin beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat«. Obwohl die Konstitution dieses Körpers von Nold nicht aufgeklärt wurde, so fand er, dass der Körper keine Acetylverbindung ist, und dass er durch alkoholisches Kali in eine sauerstofffreie Base verwandelt wurde.

Da nun der aus Diazomethan und Nitrosobenzol erhaltene Körper gar kein Dimethylendiphenylhydroxylamin, sondern — wie einleitend gezeigt — der Glyoxim-N-phenyläther ist, so ist es nicht zu verwundern, dass Nold auch keine Anhaltspunkte für die Konstitution der neuen Verbindung fand.

H. v. Pechmann [2]) und W. Schmitz [3]) hatten zuerst das Verhalten des Glyoxim-N-phenyläthers gegen Acetanhydrid aufgeklärt und Eigenschaften und Bildungsweisen der neuen Verbindung dargelegt.

Durch eingehendes Studium der von mir erhaltenen Kondensationsprodukte wurden nicht nur weitere Gesetzmässigkeiten bei der Spaltung dieser Körper aufgefunden, sondern auch die von H. v. Pechmann aufgestellte Konstitution des aus dem Glyoxim-N-phenyläther mit Acetanhydrid erhaltenen Kondensationsproduktes durchaus bestätigt.

---

1) Ueber Diazomethan. Inaug.-Diss., Tübingen 1897, pag. 23.

2) Ber. 30, 2791.

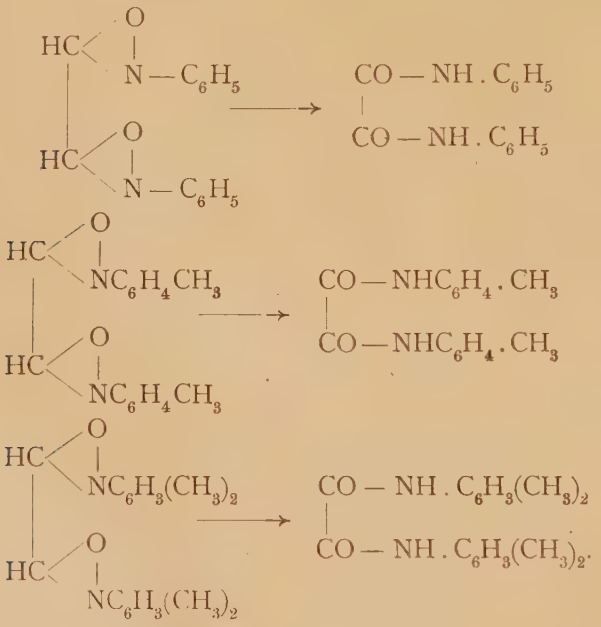
3) Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf aromatische Nitrosoverbindungen. Inaug.-Diss., Tübingen 1898.

Bildungsweisen, Verhalten und Konstitution der durch Kondensation der -N-Glyoximäther mit Säureanhydriden erhaltenen Körper.

I.

1. Säureanhydride bei Gegenwart der zugehörigen Säure bewirken ganz allgemein eine Umlagerung der -N-Glyoximäther in die denselben isomeren Säureanilide; es findet eine Wanderung der Wasserstoffatome statt, eine Reaktion, welche im Effekt durchaus an die Beckmann'sche Umlagerung erinnert:

So wird der Glyoxim-N-phenyläther umgelagert in Oxanilid, der Glyoxim-N-tolyläther in Oxtoluid, der Glyoxim-N-xylyläther in Oxalylxylid:



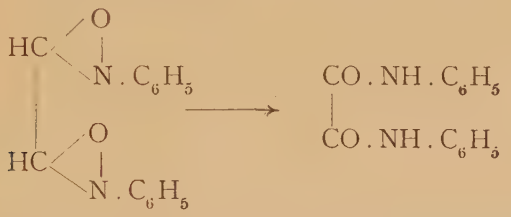
Die Bildungsweise dieser Anilide ist ganz unabhängig von dem angewandten Säureanhydrid: lässt man daher auf den Glyoxim-N-phenyläther Acetanhydrid, Propionsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid u. a. m. einwirken, stets wird man nur Oxanilid als Umlagerungsprodukt erhalten.

2. Säureanhydride allein bewirken ebenfalls zunächst diese Umlagerung; jedoch findet schon teilweise Bildung von Körpern statt, welche nicht mehr Anilide, aber auch nicht — wie man annehmen könnte — Acidylverbindungen sind.

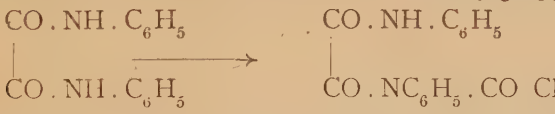
3. Durch die Einwirkung von Säureanhydriden unter dem condensierenden Einfluss der entwässerten Natriumsalze der zugehörigen Säuren tritt endlich die Bildung von Aniliden fast ganz in den Hintergrund, während die unter 2. genannten Körper gebildet werden, die keine acidylierten Anilide sind, überhaupt sich von Aniliden auf Grund ihrer Eigenschaften durchaus unterscheiden.

Betrachten wir zunächst die Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers mit Acetanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat:

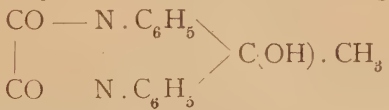
Zuerst findet Umlagerung in Oxanilid statt,



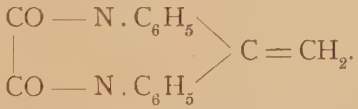
alsdann wird ein Imidwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt;



das Wasserstoffatom der anderen Imidgruppe wandert zum Sauerstoff des Acetyls, dabei wird ein Fünfring geschlossen:



und unter Wasserabspaltung entsteht:



Die neue Verbindung ist nach dieser Formel ein Derivat

des Tetrahydroglyoxalins, ein Diketodiphenylmethylentetrahydroglyoxalin; andererseits kann man den Körper auffassen als Oxanilid, in welchem die beiden Wasserstoffatome der Imidgruppe durch das zweiwertige Radical $=C=CH_2$, den Vinylidenrest, ersetzt sind.

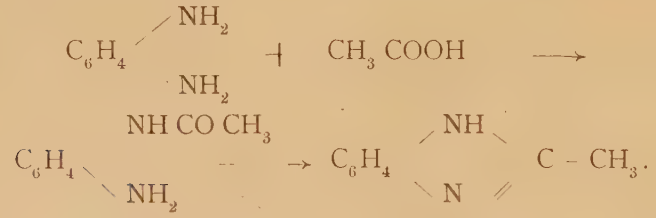
H. v. Pechmann zieht der kürzeren Bezeichnung wegen die Formulierung als Vinylidenderivat vor und nennt die Verbindung demnach

Vinylidenoxanilid [1]).

Die Bildung des als Umlagerungsprodukt erhaltenen Oxanilids machte die Darstellung des Vinylidenoxanilids aus Oxanilid und Acetanhydrid höchst wahrscheinlich, und thatsächlich gelang auch dessen Darstellung auf diesem Wege [2]).

Diese neue Bildungsweise berechtigt umsomehr zu der v. Pechmann'schen Benennung.

Die Darstellung des Vinylidenoxanilids aus Oxanilid steht in gewisser Beziehung zu der von Ladenburg [3]) entdeckten Bildungsweise der Benzoglyoxaline durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bezw. deren Anhydriden oder Chloriden



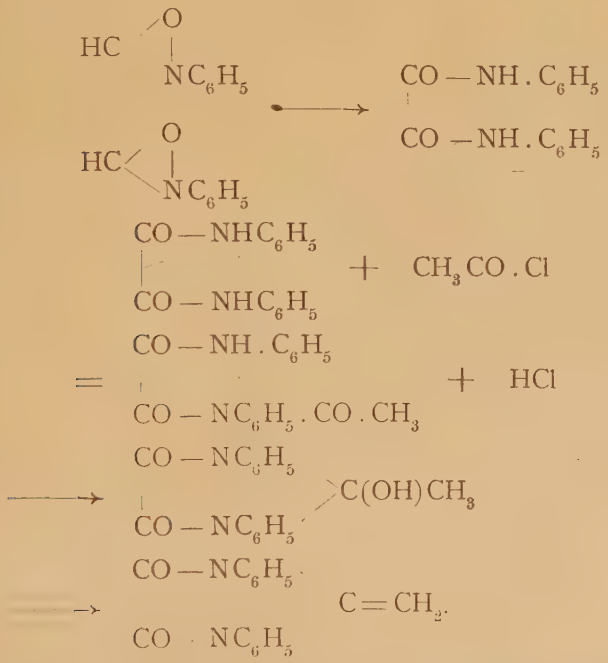
Dabei entstehen als Zwischenprodukte Mono- und Diacetylverbindungen des o-Phenylendiamins, welche von Bistrzycki und Ulffers [4]) näher untersucht wurden.

Im Gegensatz hiezu liefert die Condensation der N-glyoximäther bezw. der isomeren substituierten Oxamide mit Säureanhydriden weder Mono- noch Diacidylverbindungen. Trotz-

1) Ber. 30, 2792.
2) Ber. 30, 2791.
3) Ber. 8, 677; 11, 826.
4) Ber. 23, 1876; 25, 1992.

dem ist die Annahme ihrer intermediären Bildung notwendig und der weiteren Annahme des Eintritts nur einer Acidylgruppe der Vorzug zu geben. Die Ringbildung erklärt sich dann durch den Austritt von Wasser in der oben schon angedeuteten Weise.

Von den beiden Methoden zur Darstellung der neuen Verbindungen, 1. aus N-glyoximäthern, 2. aus substituierten Oxamiden eignet sich je nach der Natur dieser Verbindungen und je nach der Natur des Säureanhydrids die eine oder die andere; ja in manchen Fällen tritt überhaupt keine Vinylidenverbindung auf. Es wurde daher versucht, den beiden Bildungsweisen eine dritte anzureihen, durch Einwirkung von Säurechloriden auf N-glyoximäther bezw. substituierte Oxamide:



Wie aus obiger Formulierung hervorgeht, entsteht dabei Salzsäure, welche — wie später gezeigt wird — spaltend wirkt. Dies ist wahrscheinlich die Ursache, dass mit Acetylchlorid,

wie mehrere Versuche in dieser Hinsicht gezeigt haben, der Glyoxim-N-phenyläther unter teilweiser Zersetzung wenig Oxanilid und gar keine Vinylidenverbindung liefert, während Oxanilid selbst nicht angegriffen wird.

Meine Untersuchungen über die Bildungsweise von Vinylidenderivaten erstrecken sich:

1. auf die Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers, bezw. des Oxanilids mit Propionsäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid und Dimethyläthylessigsäureanhydrid,

2. auf die Condensation der Oxanilid-di-o-carbonsäure, der Oxanilid-di-m-carbonsäure, der Oxanilid-di-p-carbonsäure mit Acetanhydrid,

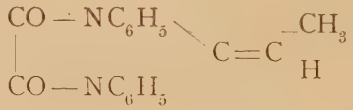
3. auf die Condensation des Glyoxim-N-p-tolyläthers bezw. des p-Oxatoluids mit Acetanhydrid,

4. auf die Condensation des Glyoxim-N- 1. 3. 4. xylyläthers mit Acetanhydrid.

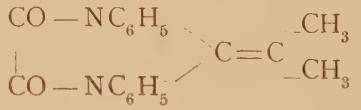
ad 1. Die Einwirkung der Homologen des Acetanhydrids wurde versucht, um die Allgemeinheit der Reaktion festzustellen und so Homologe der Vinylidenverbindung zu erhalten.

Propionsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid führten analog der Einwirkung von Acetanhydrid zu folgenden Körpern:

a) Propionsäureanhydrid zu Monomethylvinylidenoxanilid



b) Isobuttersäureanhydrid zu Dimethylvinylidenoxanilid

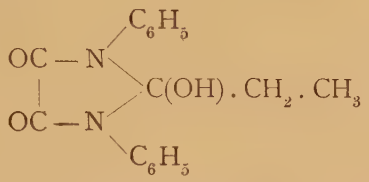


c) Dimethyläthylessigsäure, ebenfalls als Anhydrid zur Einwirkung gebracht, sollte, da darin kein Wasserstoffatom an dem mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoff haftet, kein Vinylidenderivat und damit den indirekten Beweis

liefern, dass die neuen Verbindungen wirklich die Vinylidengruppe enthalten.

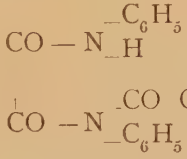
Von den genannten drei Anhydriden lieferte mit Oxanilid nur das der Isobuttersäure eine Vinylidenverbindung, während Propionsäureanhydrid und Dimethyläthylessigsäureanhydrid nicht in diesem Sinne einwirken.

Aus Glyoxim-N-phenyläther entstand mit Propionsäureanhydrid allein ein Körper, der wahrscheinlich folgende Konstitution besitzt:



und dann als Oxypropylidenoxanilid zu bezeichnen wäre, während ausserdem diese Säure und ihr entwässertes Natriumsalz mit dem N-äther Monomethylvinylidenoxanilid lieferte.

Was die merkwürdige Bildung des Oxypropylidenoxanilids betrifft, so spricht für diese Formel die Alkalilöslichkeit des Körpers und das Ausbleiben der Tafel'schen Reaktion, Erscheinungen, welche mit der Auffassung als Propionyloxanilid



unvereinbar sind. Auffallend bleibt freilich, dass die erwartete um ein Molekül Wasser ärmere Methylvinylidenverbindung nicht entstanden ist; jedoch ist zu erwarten, dass diese durch Wasserabspaltung daraus gewonnen werden kann [1]). Mit diesbezüglichen Versuchen bin ich noch beschäftigt. In keinem Fall scheint mir aber das Ausbleiben der

1) S. Experimenteller Teil Seite 45.

Vinylidenverbindung gegen die dargelegte Konstitution dieser Körper zu sprechen.

ad 2. Aus später zu erörternden Gründen wurde alsdann versucht, alkalilösliche Vinylidenverbindungen zu erhalten durch Condensation der drei Di-carbonsäuren des Oxanilids mit Acetanhydrid:

$$\begin{matrix} CO-NH-C_6H_4COOH \\ | \\ CO-NH-C_6H_4COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

$$= \begin{matrix} CO-NC_6H_4COOH \\ | \\ CO-NC_6H_4COOH \end{matrix} > C=CH_2 + CH_3COOH + H_2O$$

Bei allen drei Oxalylverbindungen werden indess merkwürdigerweise die beiden Carboxylgruppen als Kohlensäure abgespalten und es entsteht der Hauptsache nach Vinylidenoxanilid bezw. Oxanilid:

$$\begin{matrix} CO-NHC_6H_4COOH \\ | \\ CO-NHC_6H_4COOH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O$$

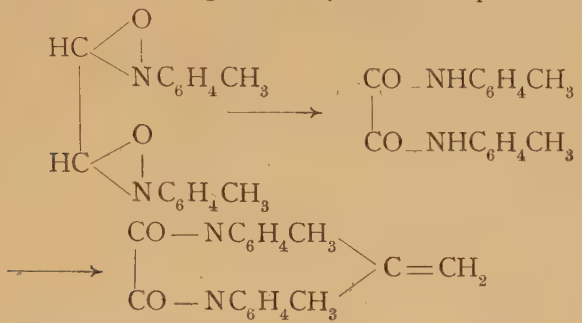
$$= \begin{matrix} CO-NC_6H_5 \\ | \\ CO-NC_6H_5 \end{matrix} > C=CH_2 + CH_3COOH + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Um die Abspaltung der COOH-Gruppen zu verhindern, wurde dann der Methylester der Oxanilid di-carbonsäure der m-Reihe mit Acetanhydrid condensiert. Thatsächlich wurde die erwartete Verbindung, der Vinylidenoxanilid-di-m-carbonsäuremethylester

$$\begin{matrix} CO-NC_6H_4COOCH_3 \\ | \\ CO-NC_6H_4COOCH_3 \end{matrix} > C=CH_2$$

erhalten. Durch alkoholisches Kali wurde dieser Ester indessen nicht verseift, sondern wie das Vinylidenoxanilid selbst (s. u.) gespalten in den Oxanilid-di-m-carbonsäuremethylester und Essigsäure.

ad 3. Die Condensation des Glyoxim-N-p-tolyläthers mit Essigsäure lieferte glatt Vinylidenox-p-toluid



Die Verbindung ist isomer mit dem Dimethylvinylidenoxanilid, der aus dem Oxanilid mit Isobuttersäureanhydrid erhaltenen Verbindung. Der neue Körper wurde auch aus p-Oxatoluid durch mehr als 10stündiges Kochen mit Acetanhydrid erhalten, jedoch nur in sehr geringer Ausbeute.

Propionsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid wirken auf die Tolylverbindung nur umlagernd ein, erstere auch unter den schon beim Phenyläther beobachteten Spaltungserscheinungen.

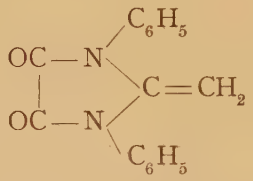
ad 4. Die Einwirkung von Acetanhydrid auf den Glyoxim-N-1. 3. 4 xylyläther beschränkt sich ebenfalls nur auf eine Umlagerung; in keinem Fall ist es gelungen, eine Vinylidenverbindung zu erhalten. Bei der Condensation von Acetanhydrid mit dem Glyoxim-N-phenyläther und seinen Homologen der Tolyl- und Xylylverbindung konnte beobachtet werden, wie durch den Eintritt einer- oder mehr CH_3 Gruppen in den N-äther diese Verbindungen beständiger wurden gegen Acetanhydrid: die Reaktion von Acetanhydrid mit der Phenylverbindung verläuft etwa bei Wasserbadtemperatur, die der Tolylverbindung bedarf schon grösserer Wärmezufuhr, während die Xylylverbindung nur ganz allmählig, durch stundenlanges Kochen, eine Umlagerung in Oxalylxylid erleidet.

Ausserdem ist bemerkenswert, dass Essigsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid relativ leicht zu einem Condensationsprodukt führen, Propionsäureanhydrid dagegen nicht.

Möglicherweise ist die Ursache dieser Erscheinung darin zu suchen, dass in den beiden ersten Fällen die Vinylidengruppe symmetrisch $> C = CH_2$ und $> C = C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$, im letzteren dagegen unsymmetrisch $> C = C \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}$ erscheint.

II.

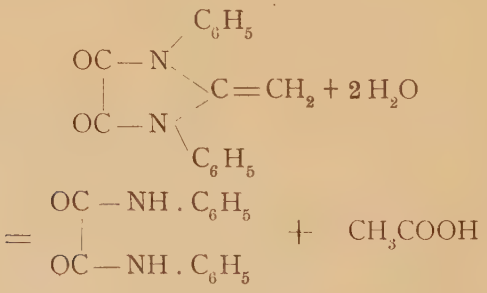
Spricht nun vor allem die Bildungsweise der Vinylidenverbindungen für die von H. v. Pechmann angenommene Konstitution



so lieferten das Verhalten der Vinylidenverbindungen gegen spaltende Agentien, gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, ihr Verhalten gegen Halogen (insbesondere gegen Brom) wertvolle Beiträge für die Konstitution dieser Verbindungen.

Spaltungen.

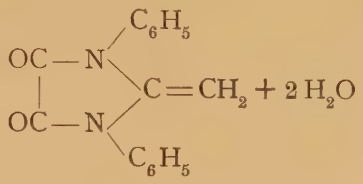
Durch alkoholische Säuren findet Spaltung des Vinylidenoxanilids in seine Komponenten Oxanilid und Essigsäure statt:

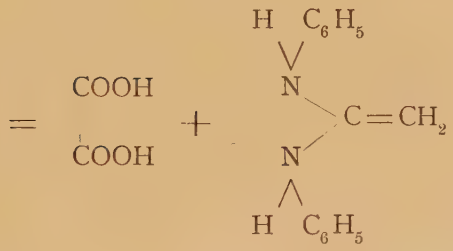


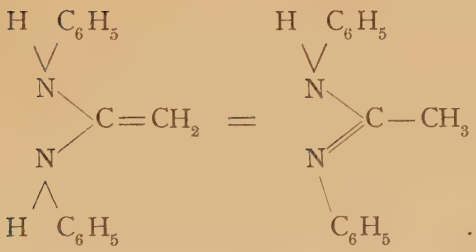
analog verläuft die Spaltung bei den übrigen Vinylidenderivaten.

Durch alkoholisches Kali werden die Vinylidenverbindungen — wie folgt — gespalten:

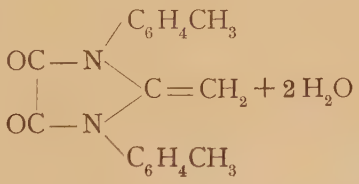
Vinylidenoxanilid liefert zunächst Oxalsäure und Vinylidendiphenyldiamin; letzteres wird aber sofort in Aethenyldiphenylamidin umgelagert:

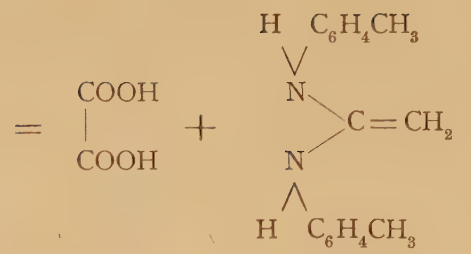


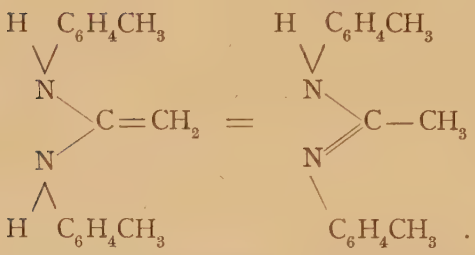




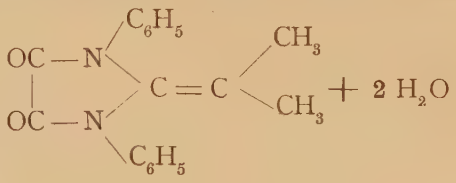
Das Vinylidenox-p-toluid liefert in analoger Weise Oxalsäure und Aethenyldi-p-tolylamidin:

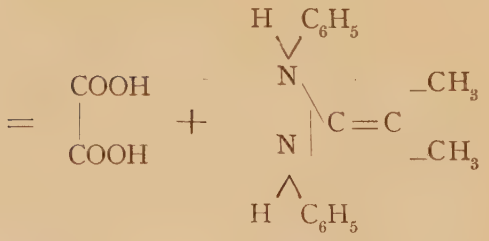


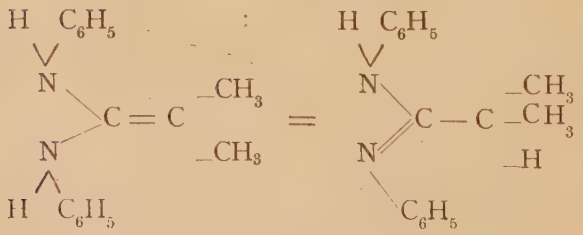




Das Dimethylvinylidenoxanilid zerfällt in Oxalsäure und Isobutylidendiphenylamidin nach folgendem Vorgang:



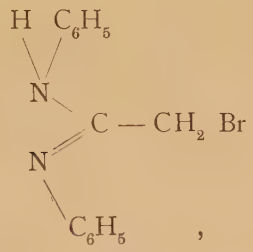




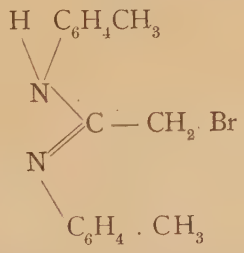
Die Identität der Spaltungsprodukte des Vinylidenoxanilids und des Vinylidenox-p-toluids mit den schon bekannten Amidinen wurde zweifellos festgestellt; auch konnte das Isobutenylamidin, das bis jetzt noch nicht dargestellt war, leicht synthetisch erhalten werden, und es zeigte sich, dass auch hier das Spaltungsprodukt mit dem synthetisch dargestellten Amidin vollkommen identisch war.

Die gebromten Vinylidenverbindungen, deren Entstehung weiter unten diskutiert wird, werden durch alkoholisches Kali — wie folgt — gespalten:

Das Bromvinylidenoxanilid in Oxanilid, oxanilsaures Kalium, Anilin, und sehr geringe Mengen Bromäthenyldiphenylamidin



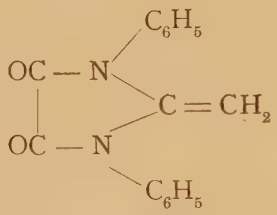
das Bromvinylidenox-p-toluid in Oxalsäure und Bromäthenyldi-p-tolylamidin



Dass das Bromatom in der Aethenylgruppe sich befindet, wurde dadurch bewiesen, dass das Amidin durch Erhitzen mit Wasser auf 150° in Bromessigsäure und p-Toluidin gespalten wird. Daraus folgt weiter, dass bei dem Eintritt von Brom in das Vinylidenoxanilid und -Toluid dieser in der aliphatischen Seitenkette, also der CH_2-Gruppe stattfindet.

Es kann noch hinzugefügt werden, dass die vorstehenden Spaltungen nicht nur auf alkoholische Säuren und Basen beschränkt sind, sondern dass dieselben auch schon durch wässerige Säuren und Alkalien, durch Ammoniak, durch Anilin und andere organische Basen erfolgen. Essigsäure selbst vermag schon bei längerem Kochen die Säurespaltung zu veranlassen. —

Das Vinylidenoxanilid



enthält, wie aus beistehender Formel ersichtlich — eine Doppelverbindung zwischen einem Ringkohlenstoff und dem Kohlenstoff der daran haftenden Seitenkette: der Nachweis dieser Doppelbindung ist von grösster Wichtigkeit für den Beweis der angenommenen Konstitution überhaupt.

Zeigen nun schon die ebenbesprochenen Spaltungen, dass die Annahme einer Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoff und dem Kohlenstoff der daran haftenden Seitenkette im Vinylidenoxanilid höchst wahrscheinlich ist, so spricht dafür noch mehr, die Leichtigkeit, womit die Vinylidenverbindungen von Permanganat angegriffen werden, während dagegen die Spaltungsprodukte und zwar sowohl die Anilide, als auch die Amidine (s. o.) gegen Permanganat beständig sind.

Es wurde nun versucht, weitere Beweise für die Existenz der Doppelbindung zu bringen und zwar 1. durch Oxydation, 2. durch Bromaddition, 3. durch Addition von Chlor, Kaliumbisulfit, Diazomethan, Salpetriger Säure, 4. durch Wasserstoffanlagerung.

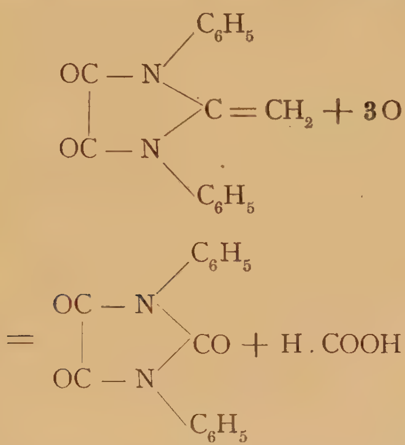
ad 1. Oxydation.

Die augenblickliche Oxydation des Vinylidenoxanilids

durch Permanganat in alkoholischer Lösung macht das Vorhandensein der Doppelbindung

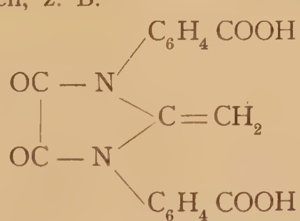
$$>C=CH_2$$

von vornherein höchst wahrscheinlich. Durch Oxydation sollte eine Lösung der doppelten Bindung hervorgerufen werden und ohne weitere Alterierung des Fünfrings die schon bekannte Diphenylparabansäure neben Ameisensäure entstehen:



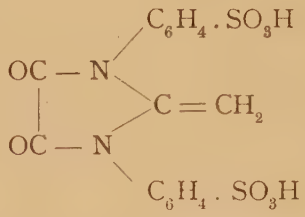
Dieser Körper bildete sich aber weder bei der Einwirkung von Permanganat noch Chromsäure, sondern es wurden nur die gewöhnlichen Spaltungsprodukte Oxanilid und Essigsäure erhalten.

Mehr Aussicht auf Erfolg bot die Oxydation sodalöslicher Abkömmlinge des Vinylidenoxanilids, zu welchem Zweck die schon erwähnten erfolglosen Versuche zur Darstellung von Carbonsäuren, z. B.



unternommen worden waren. Wegen der leichten Abspal-

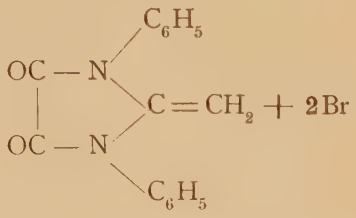
tung der Carboxylgruppen (s. o.) sollten dann auch Sulfosäuren, z. B.

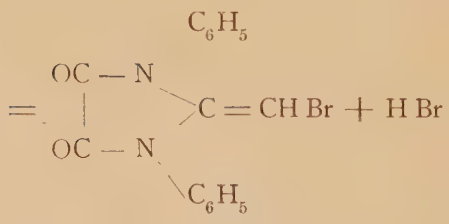


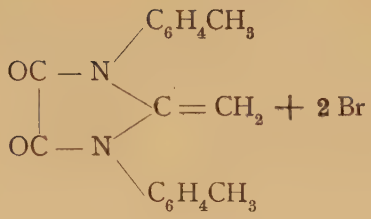
hergestellt werden, jedoch wurde die Oxaniliddi-p-sulfonsäure von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

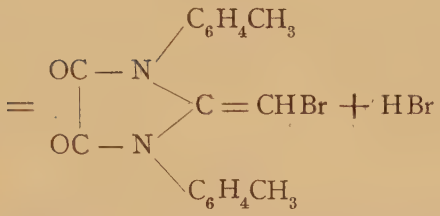
ad 2. Verhalten gegen Brom.

Merkwürdigerweise liefert Brom mit den Vinylidenverbindungen keine Additions-, sondern Substitutionsprodukte. In Chloroformlösung wird das Vinylidenoxanilid und das Vinyliden-p-oxtoluid durch zwei Atome Brom auch in der Kälte unter Bromwasserstoffabspaltung in ungesättigte Substitutionsprodukte umgewandelt:

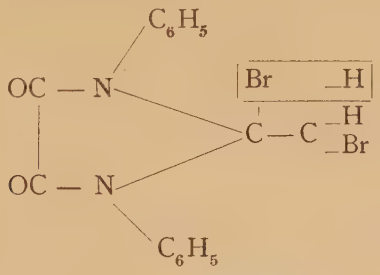


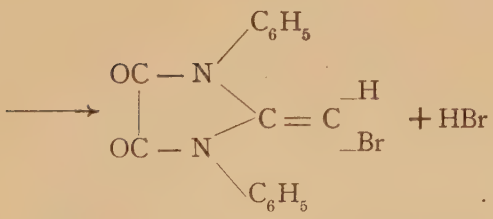






Es wäre möglich, dass hier zunächst ein Additionsvorgang stattfindet, indem ein unbeständiges Additionsprodukt entsteht, das sogleich in das beständigere Substitutionsprodukt und Bromwasserstoff zerfällt:



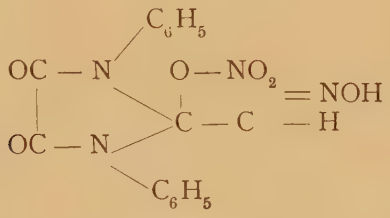


ad 3. Verhalten gegen Chlor, Diazomethan, Bisulfit und salpetrige Säure.

Chlor zeigt das Verhalten des Broms und liefert unter Chlorwasserstoffabspaltung ein Substitutionsprodukt.

Ebensowenig konnte eine Anlagerung von Kaliumbisulfit und Diazomethan bewerkstelligt werden.

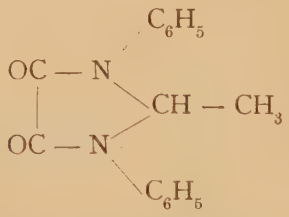
Salpetrige Säure reagierte dagegen auf eine Chloroformlösung des Vinylidenoxanilids; wahrscheinlich erfolgte hier eine Anlagerung der salpetrigen Säure zu einem Nitrosit von vielleicht folgender Konstitution:



Die Verbindung konnte nicht isoliert werden; sie zersetzte sich stets unter Abspaltung salpetriger Säure.

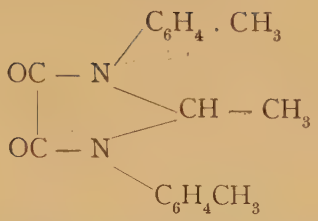
ad 4. Reduktion.

Durch Reduktion des Vinylidenoxanilids gelangt man durch Addition von zwei Wasserstoffatomen an die doppelte Bindung zu einem Produkt, welches die Formel

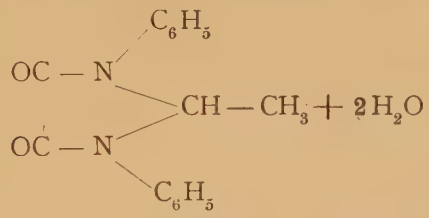


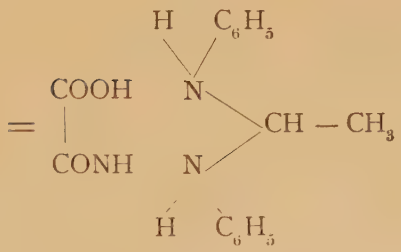
besitzt und als Diketodiphenylmethyltetrahydroglyoxalin oder kürzer Aethylidenoxanilid bezeichnet wird.

Ebenso erhält man aus dem Vinyliden-p-oxtoluid das Diketoditolylmethyltetrahydroglyoxalin, resp. das Athyliden-ox-p-toluid von der Formel:

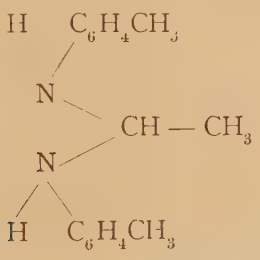


Beide Verbindungen entfärben Permanganatlösung nicht mehr, und Brom wirkt nicht auf dieselben ein, woraus folgt, dass die doppelte Bindung gelöst ist ohne Zerstörung des Fünfrings. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht das Verhalten der Körper gegen alkoholisches Kali, wodurch sie in Oxalsäure und Aethylidendiphenyldiamin





resp. Aethylidendi-p-tolyldiamin



gespalten werden.

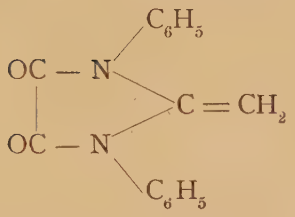
Das Aethylidendiphenyldiamin erwies sich als identisch, mit der von Eibner [1]) aus Acetaldehyd und Anilin erhaltenen Base. Die Konstitution der Tolylbase folgt daraus, dass sie auch durch Condensation von Acetaldehyd und p-Toluidin erhalten werden konnte.

1) Ber. 30, 1444.

Experimenteller Teil.

I.

Vinylidenoxanilid.



Das Vinylidenoxanilid wurde nach der Vorschrift von H. v. Pechmann [1]) dargestellt durch Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers bezw. des Oxanilids mit Acetanhydrid.

Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers mit Acetanhydrid.

2 gr des nach den Angaben von Schmitz [2]) aus Glyoxal [3]) und Phenylhydroxylamin dargestellten Glyoxim-

1) Ber. 30, 2792; 2878.

2) Inaug.-Diss., Tübingen 1898, pag. 23.

3) Liubawin's Darstellung von Glyoxal durch Oxydation von Paraldehyd mit Salpetersäure (Ber. 10, 1336), wurde von mir insofern modifiziert, als ich die von Liubawin vorgeschriebenen Mengen an Paraldehyd, Wasser und Salpetersäure (vom spez. Gew. = 1,37) proportional auf 12 zwei Centimeter breite Cylinder verteilte; die kleinen vorsichtig übereinander geschichteten Mengen Salpetersäure (5 ccm), Wasser (2 ccm) und Paraldehyd (13 ccm) wurden unter beständiger Eiskühlung sich selbst überlassen. Nach acht Tagen ist die Oxydation beendigt, erkennbar dadurch, dass aus dem Flüssigkeitsgemisch eine homogene Lösung geworden ist. Die weitere Verarbeitung und

-N-phenyläthers wurden mit 0,5 gr geschmolzenem Natriumacetat und 10 gr Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit fängt die Flüssigkeit an, zu sieden und verbleibt in diesem Zustand auch ohne weiteres Erwärmen, bis die Reaktion beendigt ist. Das Reaktionsprodukt wird abgekühlt und mit viel Wasser versetzt, worauf das ölige Produkt zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe enthält hauptsächlich Vinylidenoxanilid und Oxanilid. Um ersteres vom Oxanilid zu trennen, wird das Produkt mit Alkohol extrahiert und mit Tierkohle behandelt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Körpers aus Alkohol erhält man alsdann reines Vinylidenoxanilid.

Ausbeute: 0,3 Gramm.

Darstellung des Vinylidenoxanilids aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid.

10 gr reines, aus Xylol umkrystallisiertes Oxanilid vom Schmelzpunkt 247° wurde mit 10 gr entwässertem Natriumacetat und 100 gr Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang gekocht; nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Das erstarrte Rohprodukt wurde nun auf eine Nutsche gebracht und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte, die braune Masse in Alkohol unter Erwärmen gelöst und vom unveränderten Oxanilid durch Filtrieren getrennt. Das Filtrat wurde mit Tierkohle entfärbt, alsdann ein grosser Teil des Alkohols abdestilliert; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich reines Vinylidenoxanilid ab.

Ausbeute: 4 Gramm.

Bei der Darstellung grösserer Mengen Vinylidenoxanilid ist die Darstellung aus Oxanilid und Acetanhydrid zu empfehlen; jedoch ist es angezeigt, auch hier nie mehr als 10 gr Oxanilid auf einmal zu verarbeiten.

Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgt nach den Angaben von Liubawin. Durch dieses etwas umständlichere Verfahren wurden die Ausbeuten an Glyoxal bedeutend vermehrt.

Das Vinylidenoxanilid krystallisiert in weissen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 208—210°; es ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzol, unlöslich in Wasser. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Vinylidenoxanilid mit gelber Farbe aufgenommen, die durch festes Dichromat nicht wesentlich verändert wird, während Oxanilid, wie überhaupt alle Anilide durch konzentrierte Schwefelsäure und etwas festes Kaliumdichromat mit violetter Farbe gelöst werden (Tafel'sche Reaktion).

0,1650 gr Substanz gaben 0,4408 gr CO_2 und 0,0701 gr H_2O

0,2319 gr Substanz gaben bei 18° und 747 mm 21,4 ccm-N.

Ber. für: $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Gef.:
72,72	72,87 C
4,54	4,80 H
10,61	10,5 N

Versuch, das Vinylidenoxanilid durch Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers, bezw. des Oxanilids mit Acetylchlorid darzustellen.

Da die Ausbeuten an Vinylidenoxanilid nach den vorstehenden Methoden zu wünschen übrig liessen, wurden noch folgende Versuche angestellt:

1/2 gr Glyoxim-N-phenyläther wurde in wenig Chloroform gelöst und dazu tropfenweise Acetylchlorid hinzugefügt; dabei trat eine so heftige Reaktion ein, dass das Eintragen von Acetylchlorid unter Kühlung fortgesetzt werden musste. Nachdem die Reaktion beendigt war, wurde das Chloroform abgedunstet, mit Wasser und wenig Alkohol versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Die erhaltene schwarze harzige Masse konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Von diesem Harz wurde etwas in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und festes Dichromat hinzugefügt; es entstand eine violette Färbung, ein Zeichen, dass wahrscheinlich eine teilweise Umlagerung in Oxanilid erfolgt war.

Nun wurde die Condensation mit Oxanilid versucht:

1 gr Oxanilid wurde mit der fünffachen Menge Acetylchlorid unter Druck auf dem Wasserbad erhitzt. Nach mehr als 3stündigem Erhitzen hatte keine Veränderung des Oxanilids stattgefunden. Es wurde nun das Reaktionsgemisch ca zwei Stunden auf 150—160° erhitzt: das zuvor farblose Gemisch wurde stark gebräunt, dabei fand teilweise Lösung statt. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser gegossen und der feste Rückstand mehrmals umkrystallisiert; derselbe erwies sich als unverändertes Oxanilid. Es ist möglich, dass auch Vinylidenoxanilid gebildet worden ist; jedoch durch die bei der Reaktion entstandene Salzsäure wird dasselbe sofort wieder in Oxanilid und Essigsäure zerlegt.

Es sei noch erwähnt, dass die Darstellung des Vinylidenoxanilids auch durch Condensation von Oxanilid mit Acetanilid versucht wurde, allein ohne Erfolg.

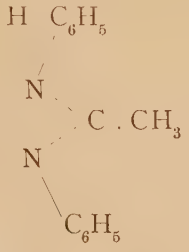
Spaltungen des Vinylidenoxanilids durch Säuren.

a) Giebt man zu Vinylidenoxanilid wenig Wasser und alsdann einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, so findet nach kurzem Erwärmen Spaltung in seine Componenten statt. Dieselbe wird auch schon durch längeres Kochen des Vinylidenoxanilids mit Eisessig hervorgerufen. Daher ist das Umkrystallisieren des Vinylidenoxanilids aus Eisessig thunlichst zu vermeiden.

b) Durch alkoholische Salzsäure erfolgt gleichfalls glatte Spaltung in Oxanilid vom Schmelzpunkt 247° und Essigsäure.

Spaltung durch alkoholisches Kali:

Aethenyldiphenylamidin



Vinylidenoxanilid wird in der hinreichenden Menge Alkohol gelöst, alkoholisches Kali bis zur starken alkalischen Reaktion hinzugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen mit viel Wasser versetzt, Kohlensäure eingeleitet, abfiltriert und dann aus Ligroïn umkrystallisiert.

Die erhaltene Verbindung ist Aethenyldiphenylamidin, wie im theoretischen Theil dargelegt wurde. Schmelzpunkt 131°.

Das Aethenyldiphenylamidin wird durch konzentrierte Schwefelsäure und festes Dichromat nicht charakteristisch gefärbt. Durch Säuren wird das Amidin unter Druck in Essigsäure und Anilin gespalten.

0,1045 gr Substanz gaben 0,3075 gr CO_2 und 0,0657 gr H_2O

Ber. für: $C_{14}H_{14}N_2$	Gef.:
80,0	80,26 C
6,7	7,03 H

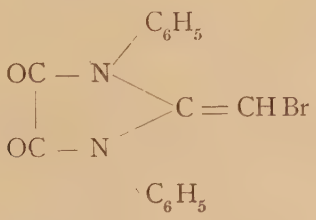
Spaltung durch Ammoniak und Anilin.

Gegen wässeriges und alkoholisches Ammoniak ist das Vinylidenoxanilid beständig. Erhitzt man aber das Vinylidenoxanilid mit konzentriertem Ammoniak unter Druck, so wird es in Oxanilid und Acetamid (F. P. 82°) gespalten.

Ebenso wird es durch Anilin beim Erhitzen unter Druck in Oxanilid und Acetanilid gespalten. Letzteres wurde identifiziert durch den Schmelzpunkt (112—113°), durch die Isonitrilreaktion und durch die Anilinprobe.

Bromierung des Vinylidenoxanilids.

Bromvinylidenoxanilid



entsteht statt des erwarteten Additionsproduktes auch beim vorsichtigsten Bromieren der Vinylidenverbindung.

2 gr Vinylidenoxanilid wurden in 15 ccm Chloroform gelöst, in Eiswasser gestellt und dann 3,6 ccm 33%iger Bromlösung in Chloroform hinzugefügt. Sofort findet unter Abspaltung von Bromwasserstoff Entfärbung statt. Zur Entfernung des Bromwasserstoffs und des Chloroforms wird mittelst der Saugpumpe trockene Luft hindurch geleitet, die hinterbliebene dickflüssige Masse mit wenig Alkokol angerieben und Wasser im Ueberschuss hinzugefügt. Das krystallinische Produkt wird zuerst aus Alkohol und alsdann aus Aceton umkrystallisiert und bildet so kleine weisse Prismen vom Schmelzpunkt 189—190°.

0,1536 gr Substanz gaben 0,3156 gr CO_2 und 0,048 gr H_2O
0,2462 gr Substanz gab 0,1336 gr Ag Br.

Ber. für: $C_{16}H_{11}N_2BrO_2$	Gef.:
55,9	56,0 C
3,2	3,5 H
23,3	23,1 Br

Das Bromvinylidenoxanilid entfärbt sofort eine verdünnte Permanganatlösung: diese Reaktion zeigt an, dass auch das Bromid eine doppelte Bindung enthält.

Der Versuch, noch mehr Brom in die Verbindung einzuführen, ist nicht gelungen. Es fand weder weitere Substitution noch Anlagerung von Brom statt.

Versuche, das Brom zu eliminieren.

1. Die alkoholische Lösung des Bromids wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge feuchtem Silberhydroxyd geschüttelt; da keine Abscheidung von Bromsilber erfolgte, wurde 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich an den Wänden des Gefässes geringe Mengen metallischen Silbers niederschlugen; eine Abscheidung von Bromsilber erfolgte indess wieder nicht. Es wurde nun abfiltriert; auf Zusatz von viel Wasser fiel aus dem Filtrat das Bromid unverändert wieder aus.

2. 1 gr Bromvinylidenoxanilid wurde mit der molekularen Menge essigsaurem Kalium in Alkohol gelöst und 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Schon nach 3 Stunden zeigte eine herausgenommene Probe eine Reaktion auf Bromkalium. Jedoch enthält auch jetzt noch der Körper Brom, so dass angenommen werden kann, dass die Abspaltung von Brom nur auf eine teilweise Zersetzung der Verbindung zurückzuführen ist.

Spaltung des Bromvinylidenoxanilids durch alkoholische Salzsäure.

Die gebromte Vinylidenverbindung wird analog dem Vinylidenoxanilid durch Säuren gespalten in Oxanilid und Bromessigsäure.

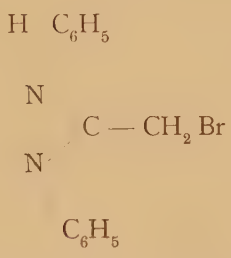
1 gr Bromvinylidenoxanilid wurde in heissem Alkohol gelöst und tropfenweise alkoholische Salzsäure hinzugefügt: Sofort fällt weisses unlösliches Oxanilid aus und in Lösung befindet sich die Bromessigsäure.

Die Lösung wird nun auf dem Wasserbad eingeengt und alsdann mit Anilin versetzt und unter Druck auf 125—130° erhitzt. Es bildete sich das schon bekannte Anilid der Bromessigsäure. Schmelzpunkt 130—131°.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

Das Bromid wurde in Alkohol gelöst und unter Erwärmen alkoholisches Kali im Ueberschuss hinzugefügt: Sofort scheidet sich Oxanilid und oxanilsaures Kalium ab. Von denselben wird abfiltriert und das Filtrat, nachdem das freie Alkali von Kohlensäure als Carbonat ausgefällt ist, abgedunstet. Alsdann wird der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei ausgenommen etwas Oxanilid alles in Lösung geht. Die Lösung enthält viel Anilin und nur sehr geringe Mengen einer bromhaltigen Base, die bei 159—160° schmilzt. Die-

selbe ist höchst wahrscheinlich Bromäthenyldiphenylamidin:



Uebermangansaures Kalium fällt aus der sauren Lösung der bromhaltigen Base ein rotgefärbtes Permanganat, durch Schwefelsäure und Dichromat wird die Base nicht gefärbt. (Vergl. die analoge Base aus der Tolylverbindung.)

Versuch, Chlor, Diazomethan, Kaliumbisulfit und salpetrige Säure an Vinylidenoxanilid anzulagern.

1. $^1/_2$ gr Vinylidenoxanilid wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und hiezu die berechnete Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Die sich etwas erwärmende Lösung wurde abgekühlt und unter Abspaltung von Chlorwasserstoff fiel ohne weiteres ein weisses krystallinisches Pulver aus vom Schmelzpunkt 193°.

Eine Permanganatlösung wird durch dieses Chlorid sofort entfärbt; dies deutet darauf hin, dass ebenfalls ein ungesättigtes Substitutionsprodukt vorliegt, analog dem Bromvinylidenoxanilid.

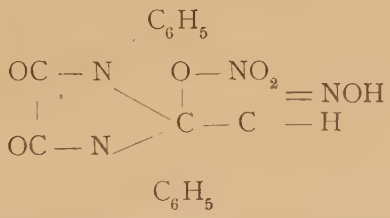
2. 1 gr Vinylidenoxanilid wurde in 5 ccm Chloroform gelöst und in die berechnete Menge einer frisch bereiteten Diazomethanlösung in Aether unter Kühlung eingetragen; sofort schied sich ein weisses Pulver ab, das sich jedoch schon nach einmaligem Umkrystallisieren als unverändertes Vinylidenoxanilid erwiess.

3. Während nun der Versuch Kalium- oder Natriumbisulfit anzulagern, ebenfalls negativ verlief, wirkt die salpetrige Säure sehr lebhaft auf das Vinylidenoxanilid ein:

1 gr Vinylidenoxanilid wurde in 5 ccm Chloroform gelöst und salpetrige Säure eingeleitet; die Lösung erwärmt sich sehr stark, desshalb wurde das Einleiten von salpetriger Säure unter Kühlung fortgesetzt. Während der Reaktion wird die Lösung dunkelgrün gefärbt; der Prozess wird nun unterbrochen und das Chloroform abgedunstet. Es hinterblieb ein Körper, der anfangs den Schmelzpunkt 185° hatte.

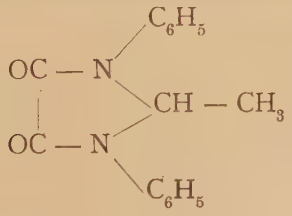
Eine Permanganatlösung wird nur ganz allmählich entfärbt. Während das Vinylidenoxanilid alkaliunlöslich ist, löst sich der Körper in Alkali unter Bräunung. Diese Eigenschaften verschwinden jedoch schon nach kurzer Zeit: der Schmelzpunkt steigt und nähert sich dem Schmelzpunkt des Vinylidenoxanilids; es wird alkaliunlöslich und entfärbt wieder eine Permanganatlösung sofort. Krystallisiert man den Körper nicht aus Alkohol um, sondern bringt das Rohprodukt auf einen Thonteller, so verharzt die Verbindung; sie ist alsdann auch nicht mehr zum krystallisieren zu bringen.

Ich halte den Körper vom anfänglichen Schmelzpunkt 185° für ein unbeständiges Nitrosit folgender Konstitution:



das unter Abspaltung von salpetriger Säure wieder in Vinylidenoxanilid übergeht.

Reduktion des Vinylidenoxanilids: Aethylidenoxanilid.



2 gr Vinylidenoxanilid wurden in mässig verdünntem Alkohol gelöst, etwas Chlorcalcium zugegeben und mit überschüssigem Zinkstaub etwa 20 Minuten gekocht. Alsdann wurde heiss vom Zinkschlamm abfiltriert, das rohe Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 218 –219°.

Ausbeute 0,4 gr.

Die Verbindung ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser, ebenso in wässerigen Mineralsäuren; schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht in absolutem; in Chloroform ist sie leicht löslich, ebenso in Benzol. Der neue Körper giebt die Tafel'sche Reaktion nicht und eine Kaliumpermanganatlösung wird durch ihn nicht entfärbt; gegen alkoholische Salzsäure, ebenso gegen alkoholisches Kali ist er in der Kälte beständig.

I. 0,1320 gr Substanz gaben 0,3482 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O

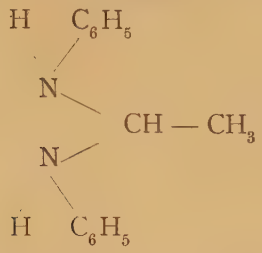
II. 0,24675 gr Substanz gaben 0,6536 gr CO_2 und 0,1185 gr H_2O

III. 0,1310 gr Substanz gaben bei 19° und 738 mm 12,4 ccm N.

Ber. für: $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gef.:		
	I.	II.	III.
72,2	71,9	72,2 C	—
5,3	5,1	5,3 H	—
10,5	—	—	10,6 N.

Die Verbindung enthält also zwei Atome Wasserstoff mehr als das Vinylidenoxanilid. Nach seinem Verhalten gegen Permanganat zu schliessen ist die doppelte Bindung zwischen Ring und Seitenkette in eine einfache verwandelt. Der Körper wäre anzusehen als ein Diketodiphenylmethyltetrahydroglyoxalin von obiger Konstitution, das man einfacher als Aethylidenoxanilid bezeichnet.

Spaltung durch alkoholisches Kali: Aethylidendiphenyldiamin.



Das Reduktionsprodukt wurde mit 25 %igem alkoholischem Kali 10 Minuten gekocht, wobei sich nach und nach oxalsaures Kalium abschied und die zuvor farblose Flüssigkeit eine gelbliche Farbe erhielt. Als der Niederschlag nicht mehr zunahm, wurde abfiltriert, Wasser im Ueberschuss zugesetzt und das ausgefallene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 51—52°.

Die Verbindung krystallisiert in feinen weissen Nadeln, die an der Luft gelblich, alsdann rötlich werden und, besonders wenn sie klein ausgebildet sind, rasch sich zersetzen. Beim Erwärmen mit wässerigen Mineralsäuren wird Acetaldehyd frei. Giebt man zur essigsauren Lösung Natriumnitrit, so fällt ein gelbbraunes amorphes Pulver aus, welches die Liebermann'sche Reaktion giebt.

In seinen Eigenschaften ist die Verbindung vollkommen identisch mit dem von Eibner [1]) dargestellten und als Aethylidendiphenamin bezeichneten Aethylidendiphenyldiamin, was noch besonders durch einen Vergleich mit einem nach Eibner dargestellten Präparat nachgewiesen wurde.

Oxydation des Vinylidenoxanilids.

1 gr Vinylidenoxanilid wurde in Eisessig gelöst und so lange unter Erwärmen festes Permanganat eingetragen, bis keine Entfärbung mehr stattfand, dann noch kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten Wasser im Ueberschuss hinzu-

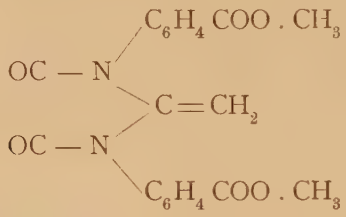
1) Ber. 30, 1444.

gefügt und mit schwefliger Säure entfärbt. Das durch Wasser ausgefällte Rohprodukt zeigt Anilidreaktion, beim Lösen in Alkohol geht nur ein Teil in Lösung und erweist sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren als unverändertes Vinylidenoxanilid. Der unlösliche Rückstand wurde aus Xylol umkrystallisiert und erwies sich als reines Oxanilid vom Schmelzpunkt 247°.

Die Oxydation bewirkt also ebenfalls eine Spaltung in Oxanilid und Essigsäure.

Einwirkung von Acetanhydrid auf Oxanilid-di-m-carbonsäuremethylester.

Vinylidenoxaniliddi-m-carbonsäuremethylester.



1. Darstellung des Oxaniliddicarbonsäureesters:

Die diesem Ester entsprechende Säure ist schon von Mauthner und Suida [1]) dargestellt worden. Den Ester erhielt ich durch Einwirkung von m-Amidobenzoësäuremethylester vom Siedepunkt 271° auf Oxalsäure. Die berechneten Mengen wurden zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reaktionsprodukt mit wässerigem Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 236°.

2. Darstellung des Vinylidenoxaniliddi-carbonsäuremethylesters:

5 gr vorgenannten Esters wurden mit 5 gr geschmolzenem Natriumacetat und 50 gr Acetanhydrid sechs bis sieben Stunden lang erhitzt, das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser gewaschen, seine alkoholische Lösung mit Tierkohle entfärbt

1) Monatshefte 9, 740.

und das nach dem Erkalten auskrystallisierte Produkt noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 195°.

Die Vinylidenverbindung ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Chloroform und unlöslich in Wasser. Permanganatlösung wird durch dieselbe sofort entfärbt, Brom wirkt momentan auf sie ein.

0,1526 gr Substanz gaben 0,3535 gr CO_2 und 0,0605 gr H_2O

Ber. für: $C_{20}H_{16}N_2O_6$	Gef.:
63,16	63,23 C
4,21	4,4 H

Leider war es nicht möglich, diesen Ester zur Säure zu verseifen, weil er beim Behandeln mit alkoholischem Kali wieder in den Oxanilid-di-m-carbonsäuremethylester und Essigsäure gespalten wird.

Es wurde nun versucht, die Oxaniliddi-m-carbonsäure direkt mit Acetanhydrid und Acetat zu condensieren. Dabei wurde jedoch statt der gesuchten Säure ausser unverändertem Ausgangsmaterial Vinylidenoxanilid (neben Oxanilid) erhalten, die unter Abspaltung von Kohlensäure entstanden waren.

Ein analoges Verhalten zeigten die Oxanilid-dicarbonsäuren der o- und p-Reihe. Die o-Verbindung wurde von Schiff[1]) beschrieben.

Die p-Verbindung stellte ich auf demselben Wege durch Erhitzen von Oxalester mit p-Amidobenzoësäure dar. Sie besitzt mit der o-Säure die grösste Aehnlichkeit.

Als die beiden Säuren mit Acetanhydrid und Acetat mehrere Stunden erhitzt wurden, fand eine noch lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung als bei der m-Säure statt und es entstanden in beiden Fällen Gemenge von unveränderter Oxalylverbindung, Vinylidenoxanilid und Oxanilid.

---

[1]) Ann. 232, 137.

II.

Einwirkung von Propionsäureanhydrid, Dimethyläthylessigsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid auf den Glyoxim-N-phenyläther, bezw. auf Oxanilid.

Condensation mit Propionsäureanhydrid.

1. Oxypropylidenoxanilid.

$$\begin{matrix} OC-N.C_6H_5 \\ \\ OC-N.C_6H_5 \end{matrix} \qquad C(OH).CH_2.CH_3$$

2 gr reiner aus Alkohol umkrystallisierter Glyoxim-N-phenyläther wurde mit 8 ccm Propionsäureanhydrid über freier Flamme erwärmt bis Lösung eingetreten war, alsdann während der nun folgenden lebhaften Reaktion weitere 8 ccm Propionsäureanhydrid zur Mässigung derselben tropfenweise hinzugefügt und zuletzt noch einmal über freier Flamme zum gelinden Sieden erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, unter stetem Umschütteln allmählich mit 15 bis 16 ccm Wasser versetzt und so viel Alkohol hinzugefügt, bis das Flüssigkeitsgemisch homogen geworden ist. Man erwärmt nun wieder bis zum Sieden, lässt erkalten, fügt Wasser im Ueberschuss hinzu und lässt das Gemisch etwa 12 Stunden ruhig stehen. Das von etwas öliger Masse durchtränkte feste Reaktionsprodukt wird mechanisch getrennt, mit Wasser gewaschen, in Chloroform gelöst und mit Ligroïn ausgefällt. Schliesslich wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, woraus farblose glänzende Nadeln erhalten werden.

Schmelzpunkt 160°.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Von verdünnten Säuren wird er nicht verändert, in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und giebt auf Zusatz

von wenig Dichromat die Tafel'sche Reaktion nicht. Eine Permanganatlösung wird durch die Verbindung nicht sofort entfärbt.

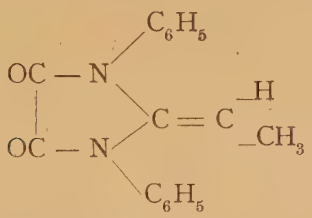
Der neue Körper [1]) ist in verdünnter Natronlauge löslich. Die Lösung wird beim Kochen gespalten in Propionanilid (Schmelzpunkt 105°) und Oxanilsäure (Schmelzpunkt 148°).

I. 0,1705 gr Substanz gaben 0,4286 gr CO_2 und 0,0845 gr H_2O

II. 0,1500 gr Substanz gab bei 18° und 730 mm 13,4 ccm N.

Ber. für: $C_{17}H_{16}N_2O_3$	Gef.:
68,9	68,6 C
5,4	5,5 H
9,5	9,9 N.

2. Monomethylvinylidenoxanilid.



2 gr Glyoxim-N-phenyläther und 0,2 gr entwässertes propionsaures Natron wurden mit 12 cbcm Propionsäureanhydrid erwärmt. Sobald Lösung eingetreten war und die Masse zu sieden anfieng, wurde die Flamme entfernt und die nun auftretende heftige Reaktion durch Umschütteln gemässigt. Nach beendigter Reaktion wurde die tief braune Flüssigkeit fest. Man lässt erkalten, fügt 12 bis 15 cbcm Wasser und ebensoviel Alkohol hinzu und kocht zwei bis drei Mal unter wiederholter Zugabe von Wasser und Alkohol auf, alsdann scheidet sich das Reaktionsprodukt als krystallinisches schwach

1) Nachträglich wurde auch mit Acetanhydrid allein ein obigem Propionsäureprodukt wahrscheinlich analog zusammengesetzter Körper erhalten vom Schmelzpunkt 174°.

gelb gefärbtes Pulver ab. Der Körper wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst und mittelst Ligroïn gefällt.

Schmelzpunkt 274°.

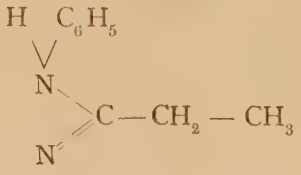
Dieser Körper wurde auch aus dem oben beschriebenen Oxypropylidenoxanilid durch Wasserabspaltung erhalten, indem die Oxyverbindung mit Propionsäureanhydrid und entwässertem propionsaurem Natron kurze Zeit erwärmt wurde [1]).

Diese neue Methylvinylidenverbindung ist im Gegensatz zu den übrigen Vinylidenverbindungen auffallend schwer löslich in Alkohol, leicht löslich dagegen in Chloroform. Sie krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in kleinen weissen, nur unter dem Mikroskop sichtbaren, glänzenden Blättchen. In kalter verdünnter Natronlauge ist sie unlöslich, eine Permanganatlösung entfärbt sie sofort. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Körper mit gelber Farbe gelöst, welche auf Zusatz von wenig Kaliumdichromat nicht charakteristisch verändert wird.

Die Analyse verdanke ich der Güte der Herren Grotowsky und Häussermann:

Ber. für: $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gef.:		
	I.	II.	III
73,4	73,4	73,5 C	—
5,0	5,5	5,4 H	—
10,1	—	—	10,5 N.

Spaltung durch alkoholische Kalilauge: Propenyldiphenylamidin.



C_6H_5

1) Ebenso erhielt ich kürzlich das Vinylidenoxanilid (F.P. 208°) aus der entsprechenden Oxyverbindung, dem Oxyäthylidenoxanilid (F.P. 174°) durch Wasserabspaltung.

2 gr Methylvinylidenoxanilid wurde mit 30 cbcm Alkohol und der berechneten Menge 25 %igem alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit tritt unter Gelbfärbung Lösung ein, die Lösung trübt sich jedoch momentan wieder und es erfolgt Spaltung in oxalsaures Kalium und eine Base, welche Propenyldyphenylamidin ist. Ihre Isolierung geschieht wie die des Aethenyldiphenylamidins.

Die neue Base ist sehr leicht löslich in Alkohol und krystallisiert aus der verdünnten alkoholischen Lösung in feinen weissen glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 107°.

Sie giebt weder auf Zusatz von Schwefelsäure und Dichromat die Tafel'sche Reaktion, noch entfärbt sie eine Permanganatlösung. In verdünnten Säuren ist die Verbindung leicht löslich und liefert in salzsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat ein schönes in roten Blättchen krystallisierendes Permanganatsalz, welches sich schnell wieder zersetzt.

I. 0,1890 gr Substanz gaben 0,5580 gr CO_2 und 0,1245 gr H_2O.
II. 0,1500 gr Substanz gab bei 14° und 726 mm 16,8 ccm N.

Ber. für: $C_{15}H_{16}N_2$	Gef.:
80,4	80,5 C
7,1	7,4 H
12,5	12,6 N.

Condensation mit Dimethyläthylessigsäureanhydrid.

1. Darstellung des Anhydrids der Dimethyläthylessigsäure. Die Dimethyläthylessigsäure wurde nach Wyschnegradsky [1]) aus Dimethyläthylcarbinol dargestellt. Dasselbe wurde in das Jodür übergeführt, das Jodür in das Nitril und das Nitril durch rauchende Salzsäure zersetzt. Die reine Dimethyläthylessigsäure siedet bei 187°; sie ist unlöslich in Wasser. Aus 750 gr Dimethyläthylcarbinol, welches in Portionen von 150 gr verarbeitet wurde, wurden im ganzen 54 gr reine Dimethyläthylessigsäure erhalten.

1) Ann. 174, 56.

Ihr Natriumsalz wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung der Säure mit Soda versetzt wurde. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure bildet sich das Natriumsalz der Dimethyläthylessigsäure. Die Lösung wird eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahiert und durch Verdunsten des Lösungsmittels das Salz als weisses hygroskopisches Pulver erhalten.

Das Chlorid der Säure wurde dargestellt, indem man die Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid mischte und das Gemenge einige Zeit sich selbst überliess. Durch vorsichtige Destillation erhält man das rohe Chlorid der Säure, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche nach dreimaligem Fraktionieren bei 145—148° siedete.

Nun wurden berechnete Mengen Natriumsalz der Säure und Säurechlorid mit einander vermischt, wobei sich die Masse sehr stark erhitzt; sie wird alsdann der Destillation unterworfen und der über 210° siedende Anteil für sich aufgefangen. Durch mehrmaliges Fraktionieren gewinnt man das bisher noch unbekannte Anhydrid der Dimethyläthylessigsäure als farblose Flüssigkeit von eigentümlichem fettem Geruch, deren Siedepunkt bei 227—228° liegt. Die Ausbeute an Anhydrid aus 50 gr Säure betrug 11,5 gr.

0,1248 gr Substanz gaben 0,3084 gr CO_2 und 0,1178 gr H_2O.

Ber. für: $C_{12}H_{22}O_3$	Gef.:
67,29	67,41 C
10,28	10,56 H.

2. Einwirkung des Dimethyläthylessigsäureanhydrids auf den Glyoxim-N-phenyläther.

1 gr des -N-phenyläthers wurde mit 4 gr Säureanhydrid und $^1/_4$ gr des Na-salzes der Säure kurze Zeit erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch bräunt und ein schwacher Geruch nach Phenylisonitril auftritt.

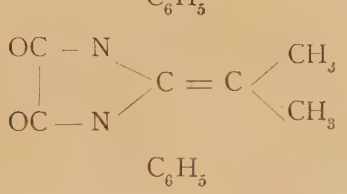
Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt in Wasser geworfen und alsdann aus Benzol umkrystallisiert. Dasselbe bestand aus Oxanilid.

3. Einwirkung des Anhydrids der Dimethyläthylessigsäure auf Oxanilid.

1 gr Oxanilid wurde mit $^1/_2$ gr Na-salz der Säure und $7^1/_2$ gr deren Anhydrid erhitzt. Dabei löste sich das Oxanilid ziemlich bald auf; im ganzen wurde etwa 9 Stunden gekocht, alsdann mit Wasser versetzt. Das Oxanilid fiel beinahe quantitativ wieder aus. Schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Xylol zeigte es den Schmelzpunkt 247°.

Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf Oxanilid.

Dimethylvinylidenoxanilid.



1 gr Oxanilid und 1 gr entwässertes isobuttersaures Natrium wurden mit 10 gr Isobuttersäureanhydrid 6 Stunden erhitzt, das Reaktionsprodukt in sehr verdünnte Sodalösung eingetragen. Im Verlauf von 12 Stunden war das ölige Produkt zu einer festen Masse erstarrt. Diese wurde mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 196—198°.

Die neue Verbindung krystallisiert in feinen weissen glänzenden Nadeln; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol und in Benzol, leicht löslich in absolutem Alkohol und in Chloroform. Eine Permanganatlösung wird sofort entfärbt, auch reagiert sie mit Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoffabspaltung. Durch Schwefelsäure und Dichromat wird der Körper nicht charakteristisch verändert. Alle diese Reaktionen zeigen, dass ein Vinylidenderivat vorliegt.

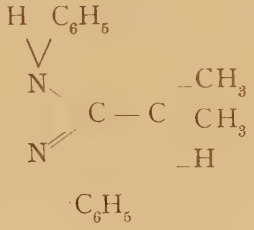
0,1600 gr Substanz gaben 0,4325 gr CO_2 und 0,0848 gr H_2O.

Ber. für: $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Gef.:
73,9	73,7 C
5,5	5,8 H.

Spaltung des Dimethylvinylidenoxanilids.

1. Durch alkoholische Salzsäure wird die Vinylidenverbindung in Oxanilid und Isobuttersäure gespalten. Letztere ist sofort durch den Geruch erkennbar; sie wurde weiter als Isobutylanilid vom Schmelzpunkt 102,5° identifiziert.

2. Durch alkoholisches Kali wird das Dimethylvinylidenoxanilid glatt in Oxalsäure und Isobutenyldiphenylamidin



gespalten.

0,1825 gr Substanz gaben 0,5390 gr CO_2 und 0,1242 gr H_2O

0,2040 gr Substanz gab bei 20° und 734 mm 21,4 ccm N.

Ber. für: $C_{16}H_{18}N_2$	Gef.:
80,6	80,5 C
7,6	7,6 N
11,8	11,6 N.

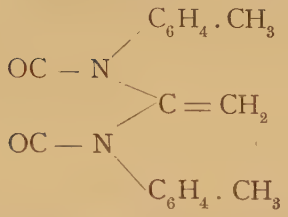
Dieses neue Amidin schmilzt bei 90—91°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem. Aus Alkohol krystallisiert es in durchsichtigen weissen monoklinen Prismen.

Es wurde zur Kontrolle auch synthetisch dargestellt aus Isobutylanilid und Anilin [1]). Das so gewonnene Amidin ist vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen Spaltungsprodukt.

1) Durch Eintragen berechneter Mengen Isobutylanilid und Anilin in einen Ueberschuss von Phosphortrichlorid nach den Arbeiten von Zwingenberger und Walter, J. 57, 209.

III.

Vinylidenox-p-toluid.



Darstellung des Vinylidenox-p-toluids aus dem Glyoxim-N-p-tolyläther und Acetanhydrid.

Der Glyoxim-N-p-tolyläther [1]) wurde dargestellt, indem man nach der Vorschrift von Bamberger [2]) dargestelltes p-Tolylhydroxylamin in essigsaurer Lösung auf Glyoxal einwirken liess. Der Glyoxim-N-p-tolyläther krystallisiert aus Alkohol in gelben glänzenden Blättchen, welche bei 218° schmelzen; er ist in seinem Verhalten dem Glyoxim-N-phenyläther sehr ähnlich.

2 gr dieses N-äthers wurden mit 1/2 gr entwässertem Natriumacetat und 5 gr Acetanhydrid über freier Flamme vorsichtig erwärmt, bis Lösung eintrat und die Masse zu sieden anfieng; alsdann wurde die Flamme entfernt bis die Hauptreaktion vorüber war und dann das braune ölige Produkt noch einmal zwei Minuten zum Kochen erhitzt. Nachdem das Reaktionsprodukt abgekühlt war, wurde mit viel Wasser versetzt und so lange geschüttelt, bis das Oel zu einer krystallinischen Masse erstarrte; dies trat etwa nach 10 bis 15 Minuten ein. Das Rohprodukt wurde nun auf einen Thonteller gebracht und, nachdem es nochmals mit Wasser gewaschen war, in Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,25 gr. Schmelzpunkt 178—179°.

1) Ber. 31, 559.
2) Ber. 28, 1221.

Die Verbindung krystallisiert in weissen stark glänzenden schuppigen Blättchen, ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in verdünntem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln, und unlöslich in Wasser. Der Körper wird durch konzentrierte Schwefelsäure auf Zusatz von wenig festem Kaliumdichromat nicht charakteristisch gefärbt. Brom wirkt unmittelbar auf denselben ein; ebenso wird eine Lösung von Kaliumpermanganat durch die neue Verbindung sofort entfärbt.

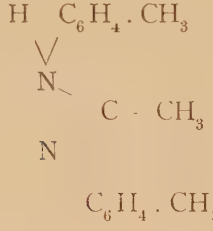
I. 0,1180 gr Substanz gaben 0,3190 gr CO_2 und 0,0578 gr H_2O
II. 0,1595 gr Substanz gaben 0,4310 gr CO_2 und 0,0830 gr H_2O.

Ber. für: $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Gef.:	
	I.	II.
73,9	73,7	73,7 C
5,5	5,4	5,8 H.

Die Darstellung des Vinylidenox-p-toluids aus p-Oxatoluid und Acetanhydrid ist nicht gelungen.

Spaltung des Vinylidenox-p-toluids.

Aethenyldi-p-tolylamidin.



Gegen wässerige Säuren ist das Vinylidenox-p-toluid relativ beständig; durch alkoholische Salzsäure wird es aber glatt in p-Oxatoluid und Essigsäure gespalten.

Löst man Vinylidenox-p-toluid in der hinreichenden Menge Alkohol und fügt alkoholisches Kali bis zur starken alkalischen Reaktion hinzu, so tritt beim Erwärmen sofort Spaltung in Oxalsäure und Aethenyldi-p-tolylamidin ein. Das Amidin befindet sich in der alkoholischen Lösung.

Es wird, nachdem Kohlensäure durch die Lösung geleitet ist, durch Wasser ausgefällt. Aus Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisiert erhält man das Amidin in feinen seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 121—121,5°.

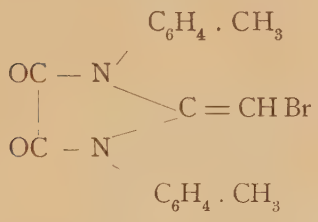
Aus der salzsauren Lösung des Aethenyldi-p-tolylamidins fällt Natriumnitrit ein schön krystallisiertes Nitrit und übermangansaures Kalium ein in roten Blättchen krystallisiertes Permanganat.

I. 0,1175 gr Substanz lieferten bei 13,6° und 734 mm 12,2 ccm N
II. 0,1150 gr Substanz lieferten bei 14° und 734 mm 11,8 ccm N

Ber. für: $C_{16}H_{18}N_2$	Gef.:	
	I.	II.
11,8	11,8	11,7 N.

Bromierung des Vinylidenox-p-toluids.

Bromvinylidenox-ptoluid.



2 gr Vinylidenoxtoluid wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung so lange eine 33%ige Bromlösung in Chloroform aus einer Bürette hinzugefügt, bis ein Tropfen durch Bläuung einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung freies Brom anzeigte. Die angewandte Menge entspricht zwei Atomen Brom. Nach dem Verdunsten des sich abspaltenden Bromwasserstoffs und des Chloroforms im trockenen Luftstrom hinterbleibt ein gelblich weisser Firniss, der auf Zusatz von Alkohol und Wasser krystallinisch wurde.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Bromid in Prismen vom Schmelzpunkt 158—160°, eine Permanganatlösung wird durch dasselbe sofort entfärbt.

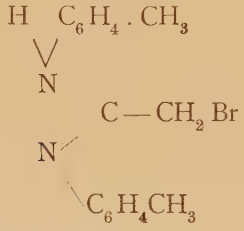
I. 0,1523 gr Substanz gaben 0,3249 gr CO_2 und 0,0558 gr H_2O
II. 0,1654 gr Substanz gaben 0,3518 gr CO_2 und 0,0622 gr H_2O
III. 0,1400 gr Substanz gab 0,0720 gr Ag Br
IV. 0,1510 gr Substanz gab 0,0777 gr Ag Br.

Ber. für: $C_{18}H_{15}N_2O_2Br$	Gef.:			
	I.	II.	III.	IV.
58,22	58,19	58,0 C	—	—
4,05	4,1	4,4 H	—	—
21,56	—	—	21,8	21,9 Br.

Die Analyse zeigt, dass kein Additionsprodukt, sondern ein Bromsubstitutionsprodukt des Vinylidenoxtoluids vorliegt.

Spaltung des Bromvinylidenoxtoluids durch alkoholische Kalilauge.

Bromäthenyldi-p-tolylamidin.



1,5 gr des Bromids wurde in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischem Kali versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbad gekocht. Die Spaltung erfolgt erheblich schwerer als beim Bromid des Vinylidenoxanilids; denn erst nach etwa 10 bis 15 Minuten fiel deutlich erkennbar oxalsaures Kalium aus. Dafür verläuft aber die Reaktion in dem erwünschten Sinn: während die Bildung von Oxatolylsäure fast ganz zurücktritt, findet hauptsächlich Spaltung in Oxalsäure und eine bromhaltige Base statt. Die neue Verbindung ist im Gegensatz zum Bromvinylidenoxtoluid säurelöslich; sie liefert in salzsaurer Lösung ein schön krystallisiertes Pikrat, Nitrit und Permanganat.

Die gebromte Base schmilzt bei 166—167°.

I. 0,1172 gr Substanz gaben 0,2603 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O
II. 0,1330 gr Substanz gaben 0,2947 gr CO_2 und 0,0656 gr H_2O
III. 0,1525 gr Substanz gab bei 12° und 740 mm 11,5 ccm N
IV. 0,1520 gr Substanz gab 0,0922 gr Ag Br.

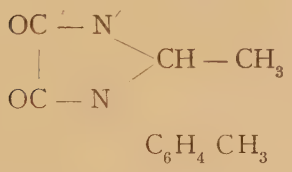
Ber. für: $C_{16}H_{17}N_2Br$	Gef.:			
	I.	II.	III.	IV.
60,6	60,5	60,4 C	—	—
5,4	5,6	5,5 H	—	—
8,8	—	—	8,7 N	—
25,2	—	—	—	25,7 Br

Auf Grund der Analyse und der sonstigen Eigenschaften der Base ist es höchst wahrscheinlich, dass die gebromte Base obige Konstitution hat.

Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150° wird die Base in p-Toluidin und Bromessigsäure gespalten.

Reduktion des Vinylidenoxtoluids.

Aethylidenox-p-toluid.



$C_6H_4 \cdot CH_3$

1 gr Vinylidenoxtoluid wurde in Alkohol gelöst, mit wenig verdünnter Chlorcalciumlösung versetzt und mit überschüssigem Zinkstaub etwa 20 bis 25 Minuten gekocht. Es wurde nun vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser versetzt und das ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert.

Das Reduktionsprodukt krystallisiert in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 223°, ist unlöslich in Wasser und wässerigen Mineralsäuren, schwer löslich in verdünntem Alkohol,

leicht löslich in Chloroform. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung giebt auf Zusatz von wenig festem Dichromat nicht die Tafel'sche Reaktion. Eine Lösung von Kaliumpermanganat wird durch den Körper nicht unmittelbar entfärbt, gegen alkoholische Salzsäure, ebenso gegen alkoholisches Kali ist er in der Kälte beständig.

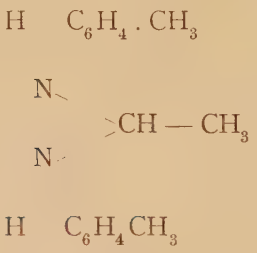
0,1908 gr Substanz gaben 0,5150 gr CO_2 und 0,1023 gr H_2O

Ber. für: $C_{18}H_{18}N_2O_2$	Gef.:
73,4	73,6 C
6,1	5,9 H

Die Verbindung enthält also zwei Wasserstoffatome mehr als das Vinylidenoxtoluid. Aus seinem Verhalten gegen Permanganat zu schliessen, ist die doppelte Bindung zwischen Ring und Seitenkette gelöst. Sie ist demnach: Diketoditolylmethyltetrahydroglyoxalin, oder kürzer: Aethylidenox-p-toluid.

Spaltung der vorstehenden Verbindung.

Aethylidendi-p-tolyldiamin.



0,5 gr werden in der hinreichenden Menge absolutem Alkohol gelöst und etwas mehr als die berechnete Menge alkoholisches Kali hinzugefügt. Allmählich scheidet sich oxalsaures Kalium ab und die Lösung wird gelb gefärbt. Nachdem noch einige Zeit auf dem Wasserbad gekocht ist, lässt man erkalten, fügt Wasser im Ueberschuss hinzu, leitet einige Minuten Kohlensäure durch die Lösung und lässt das

erhaltene ölige Produkt mit dem darüber stehenden Wasser unter Eiskühlung stehen. Nach zwei bis drei Stunden ist das Oel nahezu erstarrt und wird nun auf einen Thonteller gebracht. Die in der öligen Masse enthaltenen Krystalle werden mechanisch so gut als möglich vom flüssigen getrennt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Schmelzpunkt 61°.

Die Verbindung krystallisiert in kleinen warzenförmigen Aggregaten. Die zuerst weissen Krystalle zersetzen sich schon nach einigen Stunden, sie werden rötlich gelb gefärbt und zerfliessen zu einer harzigen Masse, die nicht mehr zum krystallisieren gebracht werden kann. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird Acetaldehyd frei. Ihre essigsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Reaktion giebt.

0,1235 gr Substanz gab bei 16° und 740 mm 12,4 ccm N.

Ber. für: $C_{16}H_{20}N_2$	Gef.:
11,7	11,4 N.

Der Körper wurde zur Kontrolle auch aus p-Toluidin und Acetaldehyd dargestellt nach den Vorschriften von Eibner [1]), welche derselbe für die Darstellung des Aethylidendiphenyldiamins giebt. Dieses synthetisch gewonnene Aethylidendi-p-tolyldiamin ist vollkommen identisch mit dem obenbeschriebenen Spaltungsprodukt.

Oxydation des Vinylidenoxtoluids.

2 gr der Tolylverbindung wurden in Eisessig gelöst und unter Erwärmen so lange festes Kaliumpermanganat eingetragen, bis die Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Alsdann wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf über freier Flamme gekocht. Nachdem das Reaktionsgemisch erkaltet war, wurde mit Wasser versetzt

1) Ber. 30, 1444.

und mit schwefliger Säure entfärbt. Das durch Wasser ausgefällte Rohprodukt zeigt Anilidreaktion, enthält aber viel unverändertes Vinylidenoxtoluid, welches man durch Extrahieren mit heissem Alkohol zurückgewinnen kann. Der beim Behandeln mit Alkohol zurückbleibende Körper ist aber p-Oxatoluid, welches schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 263° schmilzt.

IV.

Einwirkung von Acetanhydrid auf den Glyoxim--N-1.3.4 xylyläther.

Darstellung des Glyoxim-N- 1. 3. 4 xylyläthers [1]) aus Glyoxal und 1. 3. 4 Xylylhydroxylamin.

Reines bei 235—238° siedendes 4-Nitrometaxylol wurde in alkoholisch-wässeriger Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium mit Zinkstaub reduziert.

Je 10 gr Nitroxylol wurden in 50 bis 60 ccm Alkohol gelöst, 8 bis 10 ccm einer 10% Chlorammoniumlösung hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und ohne weitere Erwärmung 20 gr Zinkstaub eingetragen. Alsdann wurde etwa noch 10 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, vom Zinkschlamm abfiltriert und in Eiswasser gegossen. Das sich abscheidende Oel erstarrte zu einer Krystallmasse, welche in Benzol gelöst und mittelst Ligroïn ausgefällt wurde. Schmelzpunkt 66°.

Dieses 1. 3. 4 Xylylhydroxylamin wurde in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Glyoxal vereinigt: man erhält fast quantitativ den Glyoxim-N- 1. 3. 4 Xylyläther, welcher aus Alkohol umkrystallisiert bei 198° schmilzt.

1) Ber. 31, 559.

Condensation des Glyoxim-N- 1. 3 4 xylyläthers mit Acetanhydrid.

2 gr vorgenannten Aethers wurden mit $^1/_4$ gr geschmolzenem Natriumacetat und 6 gr Acetanhydrid über freier Flamme erwärmt. Es tritt unter Bräunung allmählich Lösung ein, allein es findet keine sichtbare Reaktion statt wie beim Phenyl- und Tolyläther. Bei äusserer Wärmezufuhr bis zu vier Stunden findet teilweise Umlagerung des Glyoxim-N-1. 3. 4 Xylyläthers zu dem schon bekannten m-Oxalylxylid statt; letzteres wurde aus Benzol umkrystallisiert, Schmelzpunkt 205°. Der grösste Teil des Glyoximäthers konnte wieder unverändert zurückgewonnen werden.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 11

Billdungsweisen, Verhalten und Konstitution der durch Condensation der N-Glyoximäther mit Säureanhydriden erhaltenen Körper 12

I. Bildungsweisen der Vinylidenverbindungen 12

II. Verhalten und Konstitution derselben 20

Experimenteller Teil 31

I.

Vinylidenoxanilid 31

Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers mit Acetanhydrid 31

Darstellung des Vinylidenoxanilids aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid 32

Versuch, das Vinylidenoxanilid durch Condensation des Glyoxim-N-phenyläthers, bezw. des Oxanilids mit Acetylchlorid darzustellen 33

Spaltungen des Vinylidenoxanilids durch Säuren 34

Spaltung durch alkoholisches Kali 34

Bromierung des Vinylidenoxanilids 35

Versuche, das Brom zu eliminieren 36

Spaltung des Bromvinylidenoxanilids durch alkoholische Salzsäure 37

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge 37

Versuch, Chlor, Diazomethan, Kaliumbisulfit und salpetrige Säure an Vinylidenoxanilid anzulagern 38

Reduktion des Vinylidenoxanilids: Aethylidenoxanilid . . . 39

Spaltung durch alkoholisches Kali: Aethylidendiphenyldiamin 41

Oxydation des Vinylidenoxanilids 41

Einwirkung von Acetanhydrid auf Oxanilid-di-m-carbonsäuremethylester 42

II. Seite

Einwirkung von Propionsäureanhydrid, Dimethyläthylessigsäureanhydrid und Isobuttersäureanhydrid auf den Glyoxim-N-phenyläther, bezw. auf Oxanilid 44
Condensation mit Propionsäureanhydrid 44
Spaltung durch alkoholische Kalilauge: Propenyldiphenylamidin 46
Condensation mit Dimethyläthylessigsäureanhydrid 47
Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf Oxanilid . . . 49
Spaltung des Dimethylvinylidenoxanilids 50

III.

Vinylidenox-p-toluid 51
Darstellung des Vinylidenox-p-toluids aus dem Glyoxim-N-p-tolyläther und Acetanhydrid 51
Spaltung des Vinylidenox-p-toluids 52
Bromierung des Vinylidenox-p-toluids 53
Spaltung des Bromvinylidenoxtoluids durch alkoholische Kalilauge 54
Reduktion des Vinylidenoxtoluids: Aethylidenox-p-toluid . . 55
Spaltung der vorstehenden Verbindung 56
Oxydation des Vinylidenoxtoluids 57

IV.

Einwirkung von Acetanhydrid auf den Glyoxim-N-1. 2. 3. 4 xylyläther 58
Darstellung des Glyoxim-N-1. 3. 4 xylyläthers aus Glyoxal und 1. 3. 4 Xylylhydroxylamin 58
Condensation des Glyoxim-N-1. 3. 4 xylyläthers mit Acetanhydrid 59